

광미 및 오염된 토양에서 중금속의 존재형태 및 잠재적인 이동도

이평구^{1*} · 강민주¹ · 최상훈² · 신성천¹

¹한국지질자원연구원 지질환경재해연구부, ²충북대학교 지구환경과학과

Chemical Speciation and Potential Mobility of Heavy Metals in Tailings and Contaminated Soils

Pyeong-Koo Lee^{1*}, Min-Ju Kang¹, Sang-Hoon Choi² and Seong-Cheon Shin¹

¹Geological and Environmental Hazards Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

²Department of Earth and Environmental Sciences, Chungbuk National University, Chongju 361-763, Korea

Tailings and contaminated soils from Cheongyang mine and Seobo mine have been analysed by ICP-AES from 5-step sequential extraction method of multielement determination on extraction solutions at each step. As and Co within tailings and contaminated soils from Cheongyang mine and Seobo mine are mainly in the residual phase. In case of Cd, Cu and Zn, the most dominant fraction for tailings of Cheongyang mine is the oxidizable phase, while tailings of Seobo mine is dominated by the residual phase. In contaminated soils from Seobo mine, the predominant fraction for Cd, Cu and Zn is the Fe-Mn oxide phase. The exchangeable fraction of Pb in tailings from Cheongyang mine and Seobo mine is relatively high compared with those of other metals; whereas Pb fraction in contaminated soils from Seobo mine is largely associated with the residual fraction.

Key words : sequential extraction, geochemical phases, Cheongyang mine, Seobo mine, tailing, contaminated soil

청양광산과 서보광산의 광미와 오염된 토양은 5단계 연속추출법을 실시한 후 추출된 중금속 함량을 ICP-AES로 각 단계별로 분석하였다. 청양광산과 서보광산의 광미와 오염된 토양 내 비소와 코발트는 대부분 잔류형태 단계에서 우세하였다. 카드뮴, 구리 및 아연의 경우, 청양광산의 광미는 산화성 형태가 우세한 반면에, 서보광산의 광미는 잔류형태로 안정하였다. 서보광산의 오염된 토양에 함유된 이들 원소는 산화철망간과 수반되었다. 청양광산과 서보광산의 광미 내 함유된 납은 다른 금속에 비해 이온교환형태로 존재하는 함량이 높아 오염 확산의 우려가 있다. 그러나 서보광산의 오염된 토양은 잔류형태로 존재하여 안정하였다.

주요어 : 연속추출, 존재형태, 청양광산, 서보광산, 광미, 오염된 토양

1. 서 론

국내 금속광산의 경우, 과거에는 유용광물자원의 국내확보를 위한 개발이 활발하였으나, 1980년대 이후 경쟁력을 상실함에 따라 휴광 또는 폐광된 광산이 크게 증가하였으며, 특히 1998년 이후 경제위기를 겪으면서 대부분의 금속광산이 폐광되고 극히 일부 광산만 가행 중이다. 국내에는 현재 1,000개소 이상의 폐금속광산과 함께 수많은 크고 작은 광미장이 완전 복구되

지 않은 상태로 방치되어 있는 것으로 알려지고 있으며, 산업화의 촉진과 생활공간의 확대로 광산지역이 생활공간에 근접되어(신성천 등, 2000) 주거 및 생태계 환경이 미치는 영향에 대한 불안감이 가중되고 있다. 또한 2002년 태풍 '루사'와 2003년 태풍 '매미'로 인해 발생된 광미장의 유실로 인한 인근의 하천과 토양이 오염되어 해당지역의 민원이 발생하는 등 사회문제가 되고 있다.

최근 토양 및 수환경(지표수, 지하수)에서의 중금속

*Corresponding author: pkle@kigam.re.kr

오염에 관해 일반인들의 인식이 매우 높아짐에 따라 이들 휴·폐광상태의 광산에 방치된 광미, 폐광석 및 갭내폐수로부터 발생하는 중금속 오염물질이 주변수계 및 하부 농경지에 미치는 환경적 영향에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이들 연구를 통하여 방치된 구갱도와 폐광석 및 광미 등이 하천수를 산성으로 오염시키고 수중에 각종 유해금속의 농도를 증가시키며, 이로 인해 주변토양 및 농작물까지 심각한 중금속 오염을 유발시키고 있음이 밝혀지고 있다(조윤승 등, 1983; 유순호 등, 1985; Xian, 1989, Thornton, 1990; 정기채 등, 1993; 김상현, 전효택, 1993; 이재영 등, 1993; 나춘기, 전서령, 1995; 전서령 등, 2002).

광미와 오염된 토양에 함유되어 있는 중금속 원소는 물리·화학적 환경의 변화에 따라서 안정화되어 자연적으로 정화가 진행되거나, 혹은 재용출될 수 있어 중요한 오염원으로 작용할 수 있다. 그러므로 광미와 오염된 토양 내의 중금속이 흡착된 상태, 광물형태(탄산염

광물, 산화광물, 황산염광물 및 황화광물) 및 산화환경 혹은 환원환경에서 안정한 다른 광물의 결정 내에 치환된 형태인가를 규명하는 것은 물리·화학적 환경변화에 따른 중금속의 거동(즉, 흡착, 탈착, 용해, 침전)을 예측할 수 있는 매우 유용한 평가방법이라고 할 수 있다. 따라서 광미와 오염된 토양 내 중금속 원소가 안정한 형태(즉, 잔류성 형태), 혹은 불안정한 형태(즉, 표면에 흡착되거나 용해가 가능한 형태)의 침전 또는 공침)로 존재하는 가에 따라 중금속 오염원으로서 환경에 미치는 영향의 차이가 있을 수 있다. 즉, 불안정한 형태로 존재하는 중금속의 존재 비율이 클수록 오염원으로서 위험성은 증가하게 될 것이다. 본 연구에서는 청양광산과 서보광산의 광미와 서보광산의 오염된 토양을 대상으로 하여 Tessier *et al.*(1979)이 제시한 연속추출법에 의해 As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn의 8개 원소에 대하여 각 원소의 존재 형태별 비율을 계산하여 지구화학적 존재형태를 규명하고 두 광산을 비교하고자 하였다.

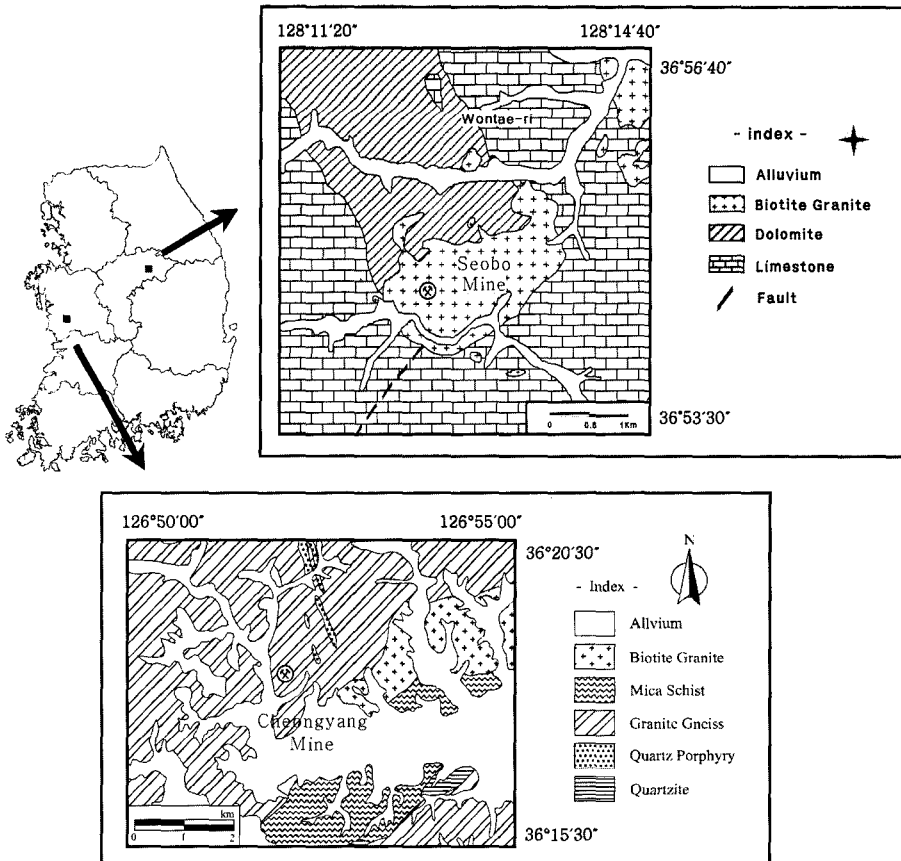


Fig. 1. Geological map of the Cheongyang and Seobo mine area showing the location of major orebodies.

2. 지질 및 광상

2.1. 서보광산

연구대상 지역인 서보광산은 행정구역상으로 충청북도 제천시 수산면 적곡리(128°12'40"-36°55'30")에 위치하고 있다(Fig. 1). 텅스텐(중석)으로 광업권 등록이 되어 있으며(제9064호; 황강리 지적 15, 25호), 과거 일제시대부터 단속적으로 개발되어 왔으나, 채광작업이 중단된 시기는 확실하지 않다. 1974년 이후 50톤/일 처리규모의 선광장이 있었으나, 현재는 완전히 철거되어 흔적만 남아 있다. 과거의 선광시설 주변에 광미가 방치되어 있으며, 폐광석 적치장 주변에 하천이 있어 주변 토양과 수계에 오염확산의 우려가 있다. 서보광산 일대의 지질은 조선누층군 대석회암층군에 속하는 회백색 백운암질석회암과 후기에 이들을 관입한 백악기의 흑운모화강암으로 구성되어 있다(박봉순과 이민성, 1965). 광상은 화강암과 석회암 내에 형성된 열극을 충전하여 발달된 20여 개조의 합텅스텐석영맥으로 구성된다. 석영맥에서 산출되는 광석광물은 주로 철망간중석(wolframite, $(Fe, Mn)WO_4$)과 회중석(scheelite, $CaWO_4$)이고, 방연석(galena, PbS), 섬아연석(sphalerite, ZnS), 유비철석(arsenopyrite, $FeAsS$), 황철석(pyrite, FeS_2), 형석(fluorite, CaF_2), 휘수연석(molybdenite, MoS_2) 등이 수반된다. 이들 광석광물 중에서 섬아연석, 유비철석, 황철석 등의 산출량이 많다(박노영, 1988).

2.2. 청양광산

연구대상 지역인 청양광산은 행정구역상으로 충청남도 청양군 장평면 화산리(126°51'44"-36°21'20")에 위치하고 있다(Fig. 1). 청양광산은 1912년에 발견한 이래 1935년부터 본격적으로 개발되어 온 국내 주요 텅스텐(중석) 광산 가운데 하나로서, 텅스텐 외에 몰리브덴과 베릴륨을 대상으로 등록된 광산이다(광업권 등록번호: 제 3753호, 청양 지적 79, 80호)(D. Gallagher, 1963). 청양광산 일대의 지질은 선캄브리아기에 속하는 흑운모편마암과 이를 관입한 백악기 화강반암 및 석영반암 등으로 되어 있다(도춘, 1931; 김규한, 1977). 광상은 흑운모편마암과 화강반암 내에 형성된 열극을 충전하여 발달된 6~7개조의 합텅스텐석영맥으로 구성된다. 석영맥에서 산출되는 광석광물은 주로 녹주석(beryl, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$), 능망간석(rhodo-chrosite, $MnCO_3$), 방연석(galena, PbS), 방해석(calcite, $CaCO_3$), 섬아연석(sphalerite, ZnS), 자류철석(pyrrhotite, $Fe_{1-x}S$), 철망간중석(wolframite, $(Fe, Mn)WO_4$)이며, 형석(fluorite, CaF_2), 황동석(chalcopyrite, $CuFeS_2$), 황철석(pyrite, FeS_2), 휘수연석(molybdenite,

MoS_2), 회중석(scheelite, $CaWO_4$), 휘창연석(bismuthinite, Bi_2S_3)과 소량의 금-은이 수반된다(김규한, 1977).

3. 연구 방법

3.1. 시료채취 및 전처리

청양광산과 서보광산의 채광활동으로 인한 중금속 원소들의 오염수준을 평가하기 위해 각각 2002년 3월과 2002년 4월에 광미와 오염된 토양을 채취하였다. 청양광산에서는 과거 광산사무실이 있었던 장소와 하천 독을 따라 쌓여있는 광미를 채취하였고(CY4, 10), 서보광산에서는 과거 선광시설 주변에 방치되어있는 광미시료(SB4, 5-1, 6)와 과거 광산사무실이 있었을 것으로 추정되는 밭에서 오염된 토양시료(SB9, 10)를 채취하였다. 채취한 광미시료와 오염된 토양시료는 30분간 자동교반기로 교반시킨 후, 2mm 이하로 체질하여 여과한 뒤 오븐에서 50°C에서 건조하였으며, 건조된 시료를 1/4법으로 축분하여 -100 mesh(< 150 μm) 이하의 입도로 미분쇄하였다.

3.2. 연속추출방법

토양과 퇴적물에 함유된 중금속의 존재형태(chemical speciation)는 광물표면에 흡착, 광물형태로 침전, 탄산염광물, 산화광물 및 황화광물 등과 공동 침전, 퇴적물 중 유기물과 결합, 기타 규산염광물의 입자격자 사이에 수반된 상태로 존재하는 것이 일반적이다. 연속추출법은 토양의 여러 구성광물과 수반되는 금속원소의 상대적인 결합세기(binding strength)와 물리화학적 환경의 변화에 따라 발생될 수 있는 잠재적인 화학반응에 관한 정보를 제공하기 위해 사용되기도 한다. 또한 연속추출법은 산화/환원 환경의 변화 시 발생할 수 있는 중금속원소의 이동도에 관한 정보를 제공한다. 퇴적물 중에 존재하는 중금속의 화학적 존재상태를 알기 위한 분석방법으로 많은 연속추출법이 제시되어있다(Tessier *et al.*, 1979; Kersten and Forstner, 1986).

이번 연구에서는 시료 1g을 취하여 Tessier *et al.*(1979)가 제시한 연속추출법을 이용하였다(Table 1). 각 단계에서 회수된 슬러지는 다음 단계에서 분석하기에 앞서 deionized water로 세척하여 각 fraction 단계에서의 오염을 최소화하였으며 blank samples로 분석의 정확성을 검증하였다.

3.3. 실험기기

분석은 ICP-AES(Perkins-Elmer Potima 300XL)를 이용하였으며, 분석조건은 RF Power 1300 watt, Plasma

Flow 15 L/min, Coolant Flow 0.5 L/min, Nebulizer Flow 0.8 L/min이었다. 사용된 시약은 analytical grade (Prolabo 또는 Merck)였고, ICP 분석시 사용된 As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb 및 Zn의 standard metal solution 은 1,000 ppm stock solution (Merck)을 희석하여 사용 하였다. 전 분석과정에 이용된 탈이온수를 얻기 위해 Milli-Qmillipore system을 사용하였다.

4. 연구 결과

4.1. 연속추출실험에 사용된 시료의 특성

연속추출에 사용된 시료를 구성하는 광물은 광산 및

시료별로 차이가 있는 것으로 나타났다. 청양광산의 광 미를 구성하는 주요 광물은 석영(quartz)이었으며, 소 량의 단사녹니석(clinocllore), 미사장석(microcline), 백 운모(muscovite), 유비철석(arsenopyrite), 활석(talc) 및 앵글레사이트(anglesite)가 수반되었다. 서보광산의 광미의 경우, 주요 광물은 백운모, 석영, 황철석(pyrite) 및 휘수연석(molybdenite)이었으며, 부분광물로는 미 사장석이 산출되었고, 소량으로 조장석(albite)과 자로 사이트(jarosite)가 수반되었다. 서보광산의 오염된 토양 을 구성하는 주요 광물은 석영이었으며, 소량의 녹니 석, 미사장석 및 백운모가 산출되었다. 산성환경에서 pH에 대해 완충역할을 할 수 있는 방해석은 청양광산

Table 1. The methodology of a sequential chemical extraction (Tessier et al., 1979).

Fractions	Chemical Extractions
I(exchangeable)	1 M MgCl ₂ (pH=7)
II(carbonate)	1 M NaOAc(pH=5)
III(amorphous Fe-Mn hydroxides)	0.04 M NH ₂ OH HCl in 25%(V/V) HOAc
IV(oxidizable)	0.02 M HNO ₃ +30%(V/V) H ₂ O ₂ +3.2M NH ₄ OAc in 20% HNO ₃
V(residuals)	HNO ₃ +HClO ₄ +6 N HCl

Table 2. The total concentrations of heavy metals by ICP-AES analysis and XRD data.

Mine	Cheongyang				Seobo			
	Sample	Tailings		Tailings		Contaminated Soils		
		CY4	CY10	SB4	SB5-1	SB6	SB9	SB10
	Soil pH	6.2	3.1	3.0	3.0	3.0	6.0	6.9
Total Concentrations (g)	As	62,100	57,000	13,400	12,100	16,000	14,500	2,490
	Cd	504	346	50.1	73.3	39.3	58.3	22.0
	Co	751	281	881	977	761	513	310
	Cu	1,750	1,480	185	269	241	862	67.2
	Fe	29,600	28,700	31,800	31,900	30,600	25,600	20,200
	Mn	94.6	47.9	96.0	99.1	132	52,700	40,000
	Pb	29,800	34,100	9,610	5,290	9,660	2,820	976
	Zn	13,100	10,000	2,570	4,041	2,040	4,410	2,980
	XRD Data	Albite	-	-	*	*	-	-
Arsenopyrite		***	*	-	-	-	-	-
Calcite		*	-	-	-	-	-	-
Chlorite		-	-	-	-	-	*	**
Clinocllore		*	*	-	-	-	-	-
Fluorite		-	-	-	-	-	*	-
Microcline		*	*	*	**	**	-	*
Muscovite		**	*	***	***	***	*	**
Molybdenite		-	-	***	***	-	-	-
Pyrite		-	-	***	***	**	-	-
Quartz		***	***	***	***	***	***	***
Talc		*	*	-	-	-	-	-
Secondary Mineral	Anglesite	-	*	-	-	-	-	-
Jarosite	-	-	*	-	*	-	-	

***abundant, **common, *rare

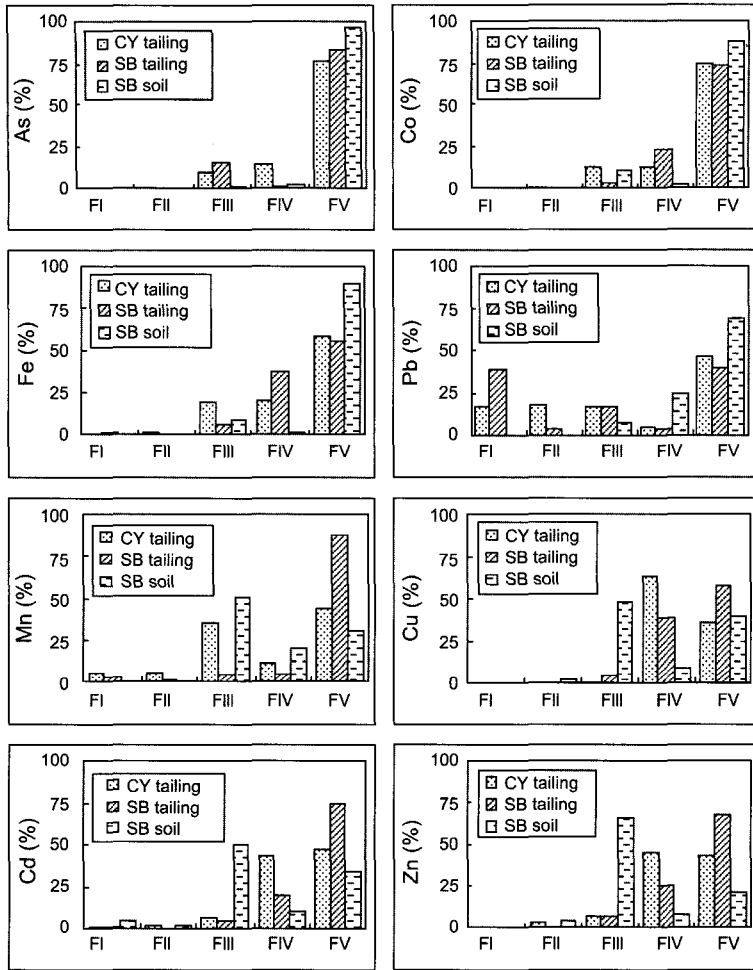


Fig. 2. The mean chemical partitioning of trace and major elements within different fraction(FI-FV) in tailings from the Cheongyang and tailings and contaminated soils from Seobo mine.

의 CY4에서, 형석(fluorite)은 서보광산의 SB9에서 소량으로 산출되었다(Table 2).

토양산도(soil pH)를 측정한 결과, 시료별로 차이가 있었다. 청양광산의 광미의 경우, CY4는 6.2인 반면에 CY10은 3.1로 낮았다. 서보광산의 광미는 모두 3.0이었고, 오염된 토양의 SB9와 SB10은 각각 6.0과 6.9이었다.

4.2. 청양광산과 서보광산에서 채취한 광미의 중금속 존재형태 비교

4.2.1. 비소(As)

청양광산과 서보광산에서 채취한 광미시료에 함유되어 있는 비소는 각각 전체 함량의 평균 76.0%와 83.0%가 잔류형태(residual fraction)로 존재하는 것으로 나타났으며, 이것은 두 광산에서 채취한 광미에 함

유되어 있는 대부분의 비소가 강산으로 처리하지 않으면 용해되지 않는 안정한 형태로 존재하는 것을 지시한다(Fig. 2). 반면에 산성환경에서 불안정한 형태인 양이온교환과 탄산염광물과 수반된 형태의 비소함량은 모든 시료들에서 0.5%이하로 거의 검출되지 않았다. 청양광산에서 채취한 광미시료의 경우, 산화성 형태로 존재하는 비소형태가 14.2%, 산화철-망간의 결합형태가 9.3%이었다. 서보광산의 광미시료에서는 산화성 형태로 존재하는 비소 함량이 전체 비소함량의 1.3%로 미약한 것으로 나타난 반면에, 산화철-망간과 수반된 비소함량이 15.2%로 잔류형태 유형 다음으로 우세하였다(Table 3).

4.2.2. 카드뮴(Cd)

서보광산과 청양광산의 광미시료에서 카드뮴의 존재

Table 3. Mean percentages of heavy and trace metal concentrations within fractions FI to FV for tailings from the Cheongyang mine and tailings and contaminated soils from the Seobo mine.

		FI(%)	FII(%)	F(%)	FIV(%)	FV(%)	FI+FII+FIII(%)
As	CY tailings	0.2	0.3	9.3	14.2	76.0	9.8
	SB tailings	0.1	0.4	15.2	1.3	83.0	15.7
	SB soils	0.1	0.3	1.1	2.2	96.4	1.4
Cd	CY tailings	1.2	1.9	6.5	43.3	47.1	9.6
	SB tailings	1.0	0.3	4.4	19.7	74.6	5.7
	SB soils	3.7	2.5	49.6	10.2	33.9	55.9
Co	CY tailings	0.3	0.5	12.3	12.1	74.9	13.0
	SB tailings	0.3	0.0	3.0	22.7	74.0	3.3
	SB soils	0.0	0.0	10.2	1.7	88.1	10.2
Cu	CY tailings	0.2	0.1	0.2	63.8	35.7	0.5
	SB tailings	0.4	0.0	4.0	38.5	57.2	4.3
	SB soils	0.2	1.9	48.0	9.7	40.1	50.2
Fe	CY tailings	0.5	0.9	19.8	20.1	58.6	21.2
	SB tailings	0.6	0.0	6.4	37.0	56.1	7.0
	SB soils	0.0	0.0	9.0	1.1	89.9	9.0
Mn	CY tailings	5.0	5.4	34.8	11.2	43.6	45.2
	SB tailings	2.5	0.9	4.1	4.4	88.1	7.5
	SB soils	0.0	0.0	51.0	19.2	29.8	51.0
Pb	CY tailings	16.3	17.4	16.2	3.8	46.3	49.9
	SB tailings	38.4	3.1	16.0	2.9	39.7	57.5
	SB soils	0.1	0.1	7.3	24.1	68.4	7.5
Zn	CY tailings	0.5	3.2	7.7	45.6	43.1	11.4
	SB tailings	0.1	0.3	7.0	25.0	67.7	7.3
	SB soils	0.2	3.9	66.0	8.6	21.4	70.1

형태를 분석한 결과, 각각 전체 카드뮴함량의 평균 74.6%와 47.1%가 잔류형태로 수반된 것으로 나타났다. 그 다음으로 산화성 형태를 용해시키는 fraction IV에서 용해된 카드뮴의 함량은 청양광산에서 평균 43.3%, 서보광산에서 평균 19.7%이었으며, 이것은 산화환경에서의 풍화작용으로 인하여 분해될 수 있는 카드뮴의 함량을 나타내는 것이다(Fig. 2). 이 결과에서 두 광산을 비교하면, 서보광산의 광미에 함유되어 있는 카드뮴이 더 안정한 형태로 존재하는 것을 지시하고 있다. 산화철망간과 수반된 함량은 청양광산의 경우 전체함량의 평균 6.5%이었고, 서보광산에서는 평균 4.4%이었다. 양이온교환성 형태와 수반되는 카드뮴함량과 탄산염광물과 수반된 카드뮴의 함량은 청양광산에서 각각 평균 1.2%와 1.9%이었으며, 서보광산에서는 각각 평균 1.0%와 0.3%로 두 광산 모두 미약하게 검출되었다(Table 3).

4.2.3. 아연(Zn)

청양광산에서 채취한 광미에 함유되어 있는 아연은 주로 산화성 형태(전체 함량의 45.6%) 및 잔류형태(전체 함량의 43.1%)에 밀접하게 수반되는 것으로 나타났

으며, 서보광산의 경우 잔류형태가 67.7%, 산화성 형태가 25.0%이었다(Fig. 2). 이와 같은 분석결과는 두 광산에서 모두 산화성 형태와 잔류형태가 아연을 고정하고 있는 중요한 역할을 하고 있는 것으로 밝혀졌으며, 서보광산에 오염된 아연이 청양광산에 비하여 더 안정한 형태로 존재하고 있는 것을 지시하고 있다. 청양광산의 경우, 탄산염광물은 3.2%, 산화광물은 7.7%로 존재하였으나 양이온교환형태는 0.5%로 검출함량이 극히 미약하였다. 서보광산의 광미는 산화철망간 형태가 7.0%이었으며, 탄산염광물과 양이온교환의 형태는 각각 전체 함량의 0.3%와 0.1%로 무시할 정도였다(Table 3).

4.2.4. 코발트(Co)

잔류형태로 수반되는 코발트함량을 분석한 결과, 청양광산과 서보광산의 광미시료에서 각각 전체 함량의 74.9%와 74.0%가 검출되었으며, 이는 잔류형태가 코발트를 고정화하는 데 있어 가장 중요한 역할을 하고 있다는 것을 지시한다(Fig. 2). 이런 결과는 비소의 경우와 매우 유사하였다. 청양광산에서는 12.3%가 산화

철망간의 형태, 12.1%가 산화성 형태로도 존재함을 보여준다. 서보광산의 경우 산화성 형태가 22.7%이었으나, 산화광물의 형태는 3.0%로 낮았다. 한편, 청양광산과 서보광산의 양이온교환성 형태와 탄산염광물과 수반되는 함량은 전체 함량의 평균 0.5%이하로 무시할 정도이다(Table 3).

4.2.5. 구리(Cu)

청양광산과 서보광산의 광미에서 구리를 분석한 결과, 주로 산화성 형태와 잔류형태로 존재하고 있는 것으로 나타났다. 청양광산의 경우, 산화성 형태의 fraction IV에서 검출된 함량이 전체 구리 함량의 평균 63.8%로 분석된 다른 원소에 비해서 산화성 형태를 용해시키는 단계에서 가장 많이 검출되었다. 서보광산에서는 38.5%가 산화성 형태로 존재하고 있었다. 잔류형태는 청양광산에서 전체 함량의 35.7%, 서보광산에서 57.2%이었다(Fig. 2). 이 결과는 서보광산이 청양광산에 비해 더 안정한 형태로 존재하는 것을 지시한다. 한편, 청양광산의 경우 fraction I(양이온교환형태), III(탄산염광물형태) 및 III(비정질산화광물형태)에서 용해된 구리함량은 각각 0.2% 이하로 거의 검출되지 않았다. 서보광산의 광미에는 산화철망간과 수반된 구리의 함량은 4.0%이었고 양이온교환 형태는 0.4%로 미약하였으며, 탄산염광물의 형태는 검출한계 이하였다(Table 3).

4.2.6. 납(Pb)

서보광산과 청양광산의 광미시료에서 양이온과 이온교환될 수 있는 납 함량은 각각 전체의 평균 38.4%와 16.3%이었다. 이는 분석된 중금속과 미량원소 중에서 가장 양이온교환성이 높은 원소이었으며, 주변 환경으로 오염확산이 가장 우려되는 원소인 것을 지시하고 있다(Fig. 2).

서보광산의 경우, 산화철망간광물이 용해되는 fraction III에서 용해된 함량은 서보광산의 전체 납함량의 16.0%이었다. 그러나 탄산염광물과 수반된 함량과 산화성 형태인 함량은 각각 3.1%와 2.9%로 낮았다. 한편, 잔류형태로 수반되는 납 함량은 전체 납 함량의 39.7%이었다(Table 3).

청양광산에서는 fraction II과 fraction III에서 검출된 납의 함량이 각각 17.4%와 16.2%이었다. 잔류형태로 존재하는 납 함량은 46.3%로 청양광산에서 납을 고정화시키는 중요한 존재형태인 것으로 나타났으며, 산화성 형태는 3.8%로 낮았다. 이것은 청양광산의 광미에서 납의 전체 함량 중 약 49.9%가 양이온교환 형태, 탄산염광물 혹은 산화광물의 형태로 존재하여 산

성환경에서 비교적 잘 용해되는 광물로 존재하거나 밀접하게 수반되고 있음을 지시하고 있다(Table 3).

4.2.7. 망간(Mn)

청양광산의 광미시료에서 망간은 43.6%가 잔류형태의 광물이 용해되는 fraction V에서 검출되어 가장 우세한 형태로 존재하였고, 그 다음으로 산화철광물(34.8%)과 산화성 형태(11.2%)에서 검출되었다. 그리고 양이온교환의 형태와 탄산염광물의 형태로 각각 5.0%와 5.4%의 적은 함량이 검출되었다(Fig. 2). 서보광산의 광미에서는 88.1%가 fraction V에서 검출되어 망간이 주로 불용성형태인 잔류형태로 존재하고 있음을 지시한다. 이 결과는 Cd, Zn과 유사한 결과임을 지시하며, 서보광산의 광미에 함유되어 있는 Mn이 더 안정화된 것을 의미한다. fraction IV와 fraction III에서 검출된 함량은 각각 4.4%와 4.1%이었으며, 양이온교환 형태로 존재하는 함량(2.5%)과 탄산염광물의 형태로 존재하는 함량(0.9%)은 미약하였다(Table 3).

4.2.8. 철(Fe)

철의 존재형태는 청양광산에서는 58.6%, 서보광산에서는 56.1%가 잔류형태로 존재하여 가장 우세한 존재 형태인 것으로 나타났다(Fig. 2). 산화성 형태와 산화철망간형태로 존재하는 함량은 청양광산의 광미에서 각각 20.1%와 19.8% 검출되었고, 서보광산의 광미에서는 37.0%와 6.4%검출되었다(Fig. 2). 양이온 교환형태로 존재하는 함량은 청양광산은 0.5%, 서보광산은 0.6% 검출되었으며, 탄산염광물과 수반된 철의 함량은 청양광산에서는 0.9%, 서보광산에서는 검출한계 이하였다(Table 3).

4.3. 서보광산의 광미와 오염된 경작토양에서의 중금속 존재형태 비교

4.3.1. 비소(As)

비소는 광미시료의 경우 대부분 잔류형태(83.0%)로 존재하고, 산화철망간광물의 형태로 15.2% 존재한다. 양이온교환(0.1%), 탄산염광물(0.4%) 및 산화성(1.3%)의 형태로 존재하는 함량은 매우 낮았다. 토양시료에서 비소는 전체 함량의 96.4%가 잔류형태인 것으로 나타난다. 이는 오히려 광미보다도 더 많은 비소가 잔류형태로 존재하는 것으로 오염된 토양에 함유되어 있는 비소가 더 안정화되고 있다는 것을 지시한다(Fig. 2). 또한, 오염된 토양에 함유된 비소의 양이온교환(0.1%), 탄산염광물의 형태(0.3%), 산화철망간의 형태(1.1%) 및 산화성 형태(2.2%)는 매우 미약한 것으로 나타났다(Table 3). 이와 같은 결과로부터, 서보광산의

주변의 토양과 광미에 함유된 비소는 주로 잔류형태의 형태로 고정화되어 있는 것을 나타냈다. 이는 강산에 의한 분해방법으로만 용해될 수 있는 함량이므로, 서보광산의 광미와 오염된 토양에 함유되어 있는 비소는 비교적 자연적으로 안정화되어 있는 것으로 추정된다.

4.3.2. 구리(Cu)

구리의 존재형태는 광미시료의 경우, 가장 우세한 존재형태가 잔류형태이며, 전체 구리함량의 57.2%이었다. 또한, 산화성 형태가 용해되는 fraction IV에서 38.5%가 검출되었고, 산화철망간형태로도 4.0% 존재하였다. 오염된 토양시료에서는 산화철망간광물이 용해되는 fraction III에서 48.0%가 검출되어 가장 우세한 존재형태인 것으로 나타났으며, 다음으로 잔류형태로 40.1%, 산화성 형태로 9.7%가 존재하는 것으로 밝혀졌다(Fig. 2). 이 결과로부터, 광미에 존재하는 구리는 주로 산화성 형태 혹은 불용성 잔류형태로 존재하는 반면에, 오염된 토양에 존재하는 구리는 산성환경에서 비교적 쉽게 용해될 수 있는 형태인 fraction III으로 상당량이 고정화되어 있다. 따라서 광미보다는 오염된 토양에 존재하는 구리가 더 불안정한 형태인 것으로 판단된다(Fig. 2). 이외, 광미시료의 경우, 탄산염광물의 형태는 검출한계 이하였으며, 양이온교환의 형태는 0.4%로 극히 미약하게 검출되었다. 토양시료는 1.9%가 탄산염광물의 형태로 존재하였으며, 양이온교환형의 형태에서는 0.2%로 무시할 정도였다(Table 3).

4.3.3. 철(Fe)

광미시료에서 철의 존재형태는 잔류형태로 존재하는 함량이 56.1%이었으며, 37.0%가 산화성 형태로 존재하여 잔류형태 다음으로 중요한 것으로 나타났다(Fig. 2). 산화철망간의 형태로 존재하는 함량이 6.4%고, 탄산염광물의 형태는 검출한계 이하였으며, 양이온교환의 형태는 0.6%이었다(Table 3). 오염된 토양시료에서는 89.9%가 fraction V에서 검출되어 주로 잔류형태와 수반되는 것으로 나타났으며, 산화철망간의 형태로 9.0% 존재하였다. 그러나 양이온교환과 탄산염광물의 형태에서는 검출한계 이하였으며, 산화성 형태로 존재하는 Fe는 1.1%로 미약하였다(Table 3). 광미와 오염된 토양의 철의 존재형태를 비교하면, 오염된 토양에 존재하는 철이 더 안정한 형태로 있는 것으로 나타났다. 서보광산의 광미와 토양시료는 강한 산성비와 같은 환경이 아닌 경우 탄산염광물의 형태와 양이온교환에 의한 철의 용출은 기대되지 않는다.

4.3.4. 코발트(Co)

코발트의 존재형태는 철의 존재형태와 유사하였다.

광미시료의 경우, 산화성 형태로 존재하는 코발트의 함량이 22.7%이었고 산화철망간의 형태로 존재하는 함량은 3.0%이었다. 오염된 토양시료에서는 산화철망간의 형태가 10.2%이었으며, 산화성 형태로 존재하는 함량은 1.7%로 미약하였다. 광미와 오염된 토양에 함유된 코발트의 존재형태는 각각 74.0%와 88.1%가 fraction V에서 검출되어 주로 잔류형태로 존재함을 알 수 있었고(Fig. 2), 비소와 마찬가지로 잔류형태가 코발트를 고정화하는 중요한 역할을 하고 있다는 것을 지시하고 있다. 광미에서 양이온교환의 형태로 존재하는 함량은 0.3%로 무시할 정도였으며, 탄산염광물의 형태에서는 검출한계 이하였다(Table 3). 오염된 토양시료의 경우 양이온교환의 형태와 탄산염광물의 형태로 존재하는 함량은 검출한계 이하였다.

4.3.5. 아연(Zn)

광미시료에서 아연의 존재형태는 잔류형태와 수반된 함량이 67.7%로 가장 우세한 반면에, 오염된 토양시료에서는 fraction III에서 검출된 함량이 66.0%가 검출되어 주로 산화철망간의 형태로 존재하는 것으로 나타났다(Fig. 2). 이 결과로 보면, 오염된 토양에 존재하는 아연이 산성환경에서 쉽게 용해될 수 있는 형태이며, 광미에 존재하는 아연이 더 안정한 형태인 것으로 판단된다. 광미의 경우 산화성 형태로 존재하는 함량이 25.0%이었고, 7.0%가 산화철망간의 형태로 존재하였으며, 탄산염광물형태는 0.3%로 미약하게 검출되었다(Table 3). 오염된 토양시료에서는 안정상인 잔류형태로 존재하는 함량이 21.4%이었고, 산화성 형태는 8.6%이었으며, 3.9%가 탄산염광물의 형태로 존재하고 있었다(Fig. 2). 한편 양이온교환의 형태는 오염된 토양(0.2%)과 광미(0.1%)가 미약하게 검출되어 서보광산 주변의 오염된 토양과 광미에 함유된 아연은 거의 이온교환되지 않을 것으로 판단된다.

4.3.6. 카드뮴(Cd)

카드뮴의 존재형태는 아연의 존재형태와 거의 유사하였다. 서보광산의 광미시료의 경우, 잔류형태로 존재하는 함량이 74.6%로 가장 우세하였고, 산화성 형태로 존재하는 함량은 19.7%이었다(Fig. 2). 4.4%가 산화철망간의 형태로 존재하였으며, fraction I과 fraction II에서 검출된 함량은 1.0%와 0.3%로 미약하였다(Table 3). 오염된 토양시료에서는 49.6%가 fraction III에서 검출되어 산화철망간광물의 형태가 가장 우세한 존재형태였고 산화성 형태도 10.2% 나타났다(Fig. 2). 그리고 불용성 형태인 잔류형태의 형태로 존재하는 함량은 33.9%이었고, 양이온교환과 탄산염광물의 형태로 존재

하는 함량은 각각 3.7%와 2.5%이었다(Table 3). 카드뮴도 아연과 마찬가지로 광미시료가 오염된 토양보다 더 안정한 형태로 존재하는 것으로 밝혀졌다.

4.3.7. 망간(Mn)

서보광산의 광미시료에서 망간의 우세한 존재형태는 잔류형태와 수반되는 것으로 fraction V에서 검출된 함량은 88.1%이었으며, 오염된 토양시료에서는 51.0%가 fraction III에서 검출되어 산화철망간으로 존재하는 함량이 우세한 것으로 나타났다(Fig. 2). 이 결과는 아연과 카드뮴의 결과와 유사한 것으로, 오염된 토양에 존재하는 망간성분이 광미보다 산성환경에서 더 이동성이 큰 것임을 보여주는 것이다. Fraction VI에서 존재하는 함량은 광미의 경우 4.4%이었으나 오염된 토양시료에서는 19.2%가 검출되었다(Fig. 2). 광미에 함유된 망간은 양이온 교환의 형태로 존재하는 함량이 2.5%이었고, 탄산염광물과 수반된 함량은 0.9%이었다. 오염된 토양시료는 29.8%가 잔류형태로 존재하였고, 양이온교환형태와 탄산염광물과 수반된 함량은 검출한계 이하였다(Table 3).

4.3.8. 납(Pb)

양이온교환형태로 존재하는 함량은 광미시료에서 38.4%가 검출되어, 분석된 다른 원소에 비해 가장 높은 함량이 양이온교환에 의해 쉽게 이온화하여 이동이 가능하여 납 오염이 확산되는 것을 지시하고 있으나, 오염된 토양시료에서는 0.1%로 거의 검출되지 않아 광미보다는 오염된 토양에 함유되어 있는 납이 더 안정된 형태로 존재함을 지시하고 있다(Fig. 2). 광미시료는 잔류형태로 존재하는 함량이 39.7%이었으며, 16.0%가 산화철망간의 형태로 존재하였다. 산화성과 탄산염광물의 형태는 각각 2.9%와 3.1%로 적게 나타났다(Table 3). 오염된 토양시료의 경우, 68.4%가 잔류형태와 밀접히 결합된 상태로 존재하고 있었으며, 그 다음으로는 산화성 형태의 fraction IV(24.1%)와 산화철광물의 fraction III(7.3%)에서 검출되었다(Fig. 2). 탄산염광물의 형태로 존재하는 함량은 양이온교환의 형태와 마찬가지로 0.1%가 검출되어 무시할 정도였다(Table 3). 이런 결과는 오염된 토양에 존재하는 납의 대부분이 산화환경과 산성환경에서 비교적 안정한 형태로 고정되어 있다는 것을 지시한다.

5. 토 의

5.1. 연속추출 결과와 용출실험 결과의 비교

노천에 적치된 광산폐석과 광미 및 오염된 토양에 함

유된 중금속이 산성비 및 강산성 광산배수(Acidic Mine Drainage)와의 반응에 의해 용출될 수 있는 함량을 정량적으로 예측하기 위하여 수행하였던 0.00001-0.1 M HNO₃에서의 용출실험 결과(이평구 등, 2003)와 이번 연구의 연속추출 결과를 비교하는 것은 산성비 혹은 광산배수와 반응하였을 경우 용해될 수 있는 중금속의 존재형태를 파악할 수 있는 방법이 될 수 있다. Lee and Touray(1998)가 산농도 변화(0.0-0.1 M HNO₃)에 따른 중금속의 용출실험과 연속추출(Tessier *et al.*, 1979) 실험결과를 비교한 것에 따르면, 연속추출방법의 이온교환성 형태, 탄산염광물의 형태 및 산화광물의 형태로 존재하는 중금속의 함량을 합한 값(즉, fraction I에서 fraction III까지 용출된 중금속의 합)이 0.1N의 질산 농도에서 용해된 중금속의 함량과 유사하다는 결과를 얻었다. 또한 산성비는 퇴적물에 함유되어 있는 중금속의 labile fractions(FI+FII+FIII)을 침출(leaching)시킨다고 하였다(Morrison *et al.*, 1989; Lee and Touray, 1998).

0.1 M HNO₃에서 용출된 중금속 함량과 연속추출의 fraction III까지 용해된 함량을 합한 결과를 비교하여 보았다(Table 4). 그 결과, 모든 원소(As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn)는 FI+FII에서 용해된 함량보다는 크고 FI에서 FIIII까지 합한 함량보다는 적었다(Table 4). 0.1 M HNO₃에서 용출된 함량을 Fraction I에서 fraction III까지 합한 중금속 함량으로 나누어 백분율로 표시한 결과, 0.1 M HNO₃에서 용출된 함량은 원소별 및 시료의 특성에 따라 차이가 있었다. 단, 청양광산 광미의 경우, Cu는 예외적으로 청양광산의 광미가 fraction IV에서 조금 더 용해되는 것으로 나타나 비교대상에서 제외하였다. 광미의 경우, 청양광산이 서보광산보다 0.1 M HNO₃에서 용출된 함량이 연속추출의 3단계까지 합한 함량에 상대적으로 더 근접함을 알 수 있었다. 이는 광미시료의 풍화정도에 따른 것으로 추정된다. 서보광산에서 채취된 오염된 토양과 광미에서의 결과를 비교하여 보면, 오염된 토양에서는 0.1 M HNO₃에서의 Cd, Zn 및 Cu의 용출함량이 연속추출의 3단계까지 용출된 결과에 상대적으로 더 근접하지만, 광미에서는 Pb, Mn, Fe, Co 및 As가 더 근접하고 있다. 0.1M HNO₃용출과 FIIII까지 용해된 함량의 일치정도는 청양광산의 광미가 평균 81.0%로 가장 잘 일치하였고, 서보광산의 광미는 평균 43.5% 그리고 서보광산의 오염된 토양은 평균 29.9%이었다. 원소별에 따른 두 실험 결과의 일치정도는 As가 평균 51.0%, Cd 65.9%, Co 43.9%, Fe 42.2%, Mn 41.6%, Pb 51.9% 및 Zn 63.6%이었다(Table 4). 이

Table 4. Comparison of metals leached in 0.1 M HNO₃ solution and existed as FI, FII and FIII.

		FI+FII+FIII ($\mu\text{g/g}$)	0.1M HNO ₃ ($\mu\text{g/g}$)	$\left(\frac{0.1 \text{ M HNO}_3}{\text{FI+II+III}}\right) \times 100(\%)$
As	CY tailings	5,299.9	4,912.4	92.7
	SB tailings	1,536.9	495.0	32.2
	SB soils	92.6	26.1	28.2
Cd	CY tailings	37.7	33.3	88.3
	SB tailings	2.6	1.0	37.2
	SB soils	22.2	16.0	72.3
Co	CY tailings	80.3	60.0	74.7
	SB tailings	26.4	9.7	36.9
	SB soils	26.4	7.0	20.2
Cu	CY tailings	9.5	58.1	609.2
	SB tailings	10.2	3.4	33.3
	SB soils	298.6	153.0	51.2
Fe	CY tailings	6,801.2	4,782.3	70.3
	SB tailings	2,486.4	1,006.8	40.5
	SB soils	4,658.5	741.7	15.9
Mn	CY tailings	44.1	27.8	63.1
	SB tailings	12.6	7.1	56.3
	SB soils	25,748.8	1404.4	5.5
Pb	CY tailings	19,886.6	16,691.7	83.9
	SB tailings	3,249.7	1,983.2	61.0
	SB soils	67.7	7.4	10.9
Zn	CY tailings	1,487.4	1,400.6	94.2
	SB tailings	149.0	60.3	40.5
	SB soils	2,860.5	1,603.3	56.0

런 결과는 0.1 M HNO₃ 처리 후 최종 pH가 1.4까지 낮아짐에도 불구하고, 오염된 토양과 광미에 탄산염광물형태로 존재하는 중금속은 완전히 용해시킬 수 있으나 비정질 수산화광물형태로 존재하는 미량원소 및 중금속 원소는 불완전 용해시키는 것을 지시한다.

5.2. 중금속의 상대적인 이동도

이번에 연구된 연속추출의 결과를 기준으로 광미와 오염된 토양의 산화/환원환경의 변화에 따라 발생할 수 있는 중금속의 거동과 상대적인 이동도를 예측하고자 하였다. fraction I에서 fraction III까지 모두 합한 중금속 함량을 근거로 하여 청양광산과 서보광산의 광미에 함유된 중금속과 미량원소의 이동도와 이들 원소가 안정한 형태로 존재하는가를 비교해 보았다.

금속의 상대적인 이동도를 추정하여 보면 청양광산 광미의 경우, Pb>>Co>Zn>As>Cd>Cu 순이고, 서보광산 광미는 Pb>>As>Zn>Cd>Cu>Co 순이며, 서보광산의 오염된 토양은 Zn>>Cd>Cu>>Co>Pb>As 순이다. 청양 및 서보광산에서 채취된 광미시료에서 보

이는 Pb의 거동특성은 지금까지 알려진 연구결과와 매우 상이하다. 이는 두 광산지역 광미의 풍화정도와 관련된 특수한 거동특성인 것으로 판단된다. 이러한 결과는 이평구 등(2003)의 용출 실험에서도 유사한 결과를 보이고 있다.

청양광산과 서보광산에서 채취한 광미에 함유되어 있는 납은 fraction I에서 fraction III까지 용출된 함량이 높았다. 서보광산의 광미 내 함유되어 있는 납은 주로 이온교환형태로 존재하는 함량이 높은 반면에, 청양광산은 이온교환형태, 탄산염광물 및 산화철망간광물과 수반된 함량이 비슷하였다(Table 3). 따라서 청양광산 광미의 납은 산성환경과 환원환경에서 불안정하고 서보광산 광미의 납은 산성환경에 노출되면 용출되어 주변 환경에 오염 확산의 우려가 있다. fraction I에서 fraction III까지 용출된 함량이 납 다음으로 높은 것은 청양광산의 광미는 코발트였으며, 서보광산의 광미는 비소였다. 그러나 실제로 fraction I에서 fraction III까지 용출된 함량은 낮았으며, 잔류형태로 존재하는 함량이 높았다. 그러므로 두 광산의 광미 내 함유된 비

소와 코발트는 안정한 형태로 존재하는 것으로 판단된다(Table 3). 구리, 아연 및 카드뮴은 fraction I에서 fraction III까지 용해된 함량이 적었으나, 서보광산 광미는 잔류형태의 함량이 높은 반면에, 청양광산 광미는 산화성 형태로 존재하는 함량이 높아 서보광산의 광미가 더 안정한 것으로 추정된다(Table 3).

서보광산의 광미와 오염된 토양에 함유된 중금속과 미량원소의 존재형태를 비교한 결과, 비소와 코발트는 I단계에서 III단계까지 용출된 함량이 낮아 안정한 형태로 존재하고 있는 것을 지시하고 있다(Table 3). 구리, 아연 및 카드뮴은 광미에서는 안정한 형태가 우세한 반면에, 오염된 토양에서는 산화광물 형태의 함량이 높아 환원환경에서 불안정한 것으로 나타났다(Table 3). 납은 서보광산의 광미는 매우 불안정한 형태로 존재하는 데 비해, 오염된 토양에서는 잔류형태가 크게 우세하여 매우 안정한 형태로 고정화되어 있다(Table 3).

6. 결 론

청양광산과 서보광산의 광미에 함유된 중금속과 미량원소의 존재형태를 비교해 보면, 두 광산에서 채취한 광미에 함유되어 있는 비소와 코발트는 잔류형태가 우세한 것으로 나타났으며, 이는 두 원소가 안정한 형태로 고정화되어 있는 것을 지시하고 있다. 구리, 아연 및 카드뮴의 경우에는 서보광산에서 채취한 광미가 청양광산의 광미보다 잔류형태가 더 우세하며, 서보광산에 함유된 이들 원소가 더 안정화된 것을 나타내고 있다. 납의 경우, 서보광산의 광미는 이온교환형태가 매우 우세하였으며, 청양광산의 광미는 이온교환형태와 탄산염광물과 수반된 함량이 높다. 이는 서보광산과 청양광산의 광미에 함유된 납은 산성환경에서 매우 불안정한 존재형태로 있는 것을 지시하며, 오염확산이 우려된다.

서보광산의 광미와 오염된 토양에 함유된 중금속과 미량원소의 존재형태를 비교한 결과, 비소와 코발트는 모두 잔류형태가 우세한 것으로 나타났으며, 광미보다는 오염된 토양이 잔류형태가 더 우세하다. 구리, 아연 및 카드뮴의 경우에는, 광미에서는 안정한 형태가 우세한 반면에, 오염된 토양에서는 환원환경에서 불안정한 형태가 우세한 것으로 나타났다. 서보광산의 광미에 함유되어 있는 납은 매우 불안정한 형태로 존재하는 데 비해, 오염된 토양에서는 잔류형태가 크게 우세하여 매우 안정한 형태로 고정화되어 있다.

위와 같은 결과는 광산주변 환경의 오염 및 폐광산

의 복원을 결정하기에 앞서 정량적인 평가방법으로 사용이 가능할 것이고, 복원결정에 응용할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

이 연구는 과학기술부 국책연구개발사업인 자연재해 방재기술개발사업(과제번호: M1-0324-00-0009)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 김규한 (1977) 청양중석광상의 지질과 유체포유물에 의한 온도측정에 관한 연구. 광산지질학회지, 10권, p. 1-18.
- 김상현, 전효택 (1993) 삼보 연·아연-중정석 광산 주변 하상퇴적물에서의 중금속 오염 연구. 광산지질학회지, 26권, p. 217-226.
- 나춘기, 전서령 (1995) 모악 금·은 광산에 방치된 폐석이 주변 수계 및 생태계에 미치는 환경적 영향. 자연환경 지질학회지, 28권, p. 221-229.
- 도촌 (1931) 한국지질도 청양도폭(1:50,000). 조선총독부지질조사소.
- 박노영 (1998) 한국의 광물자원부존특성에 관한 연구. 한국동력자원연구소, 연구보고서 KR-96(B)-11, 166p.
- 박봉순, 이민성 (1965) 황강리도폭(1:50,000) 및 도폭설명서, 국립지질조사소, 74p.
- 신성천, 이평구, 진명식, 홍영국, 박성원, 김옥배, 이현구, 박영석, 황상기, 최상훈, 오창환, 김용준, 나기창, 윤성택, 지세정, 이진수, 염승준, 심상권, 김건한, 양명권, 박진태, 이길용, 윤윤열, 천상기, 송윤구, 이수재, 김용욱, 박덕원, 김연기, 이병대, 이한영, 박중권, 이창범, 김통권, 조병욱, 김인준, 이재호, 문상호, 염병우, 윤현수, 유장한, 고상모, 홍세선, 윤옥 (2000) 환경지화학도 작성. 한국지질자원연구원, 연구보고서 N2-03-01-A-04, 272p.
- 유순호, 김계훈, 현해남 (1985) 아연광산 주변 토양 중 Cd, Pb, Cu 및 Zn의 화학적 형태별 함량. 한국환경농학회지, 3권, p. 71-77.
- 이재영, 김종근, 이인호, 이진국 (1993) 경북지역 폐금속광산이 환경에 미치는 영향. 광산지질학회지, 26권, p. 465-472.
- 이평구, 강민주, 박성원, 염승준 (2003) 광미와 오염토양 내 중금속 용출특성에 미치는 pH영향: 청양과 서보중석광산, 36권, p. 469-480.
- 전서령, 정재일, 김대현 (2002) 백운 폐광산의 방치된 폐석으로 인한 주변 수계의 환경적 영향. 대한자연환경 지질학회지, 35권, p. 325-337.
- 정기채, 김복진, 한상국 (1993) 아연광산 야생식물종의 중금속 함량조사. 한국환경농학회지, 12권, p. 105-111.
- 조운승, 박재규, 정성용, 신동영, 이우석, 김형석 (1983) 광산지대 주변의 중금속 축적에 관한 연구. 국립환경 연구소보, 5권, p. 215-223.
- Gallaher, D. (1963) Mineral resources of Korea. USOM, v. V, p. 27-28.
- Kersten, M. and Forstner, U. (1986) Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediment. Water Sci. Technol., v. 18, p. 121-130.

- Lee, P.K. and Touray J.C. (1997) Mise en solution de metaux lourds(An, Cd, Pb) par lessivage de sols et de sediments pollues en domaine autoroutier: approche experimentale, Hydrogeologie, p. 3-11.
- Thornton, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. Anal. Chem., v. 51, p. 844-850.
- Thornton, I. (1990) Soil contamination in urban areas.

Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology, v. 82, p. 121-140.

- Xian, X. (1989) Effect of pH on chemical forms and plant availability of Cd, Zn and Pb in polluted soils. water, air and soil pollution, v. 45, p. 265-273.

2003년 11월 6일 원고접수, 2004년 2월 18일 게재승인.